

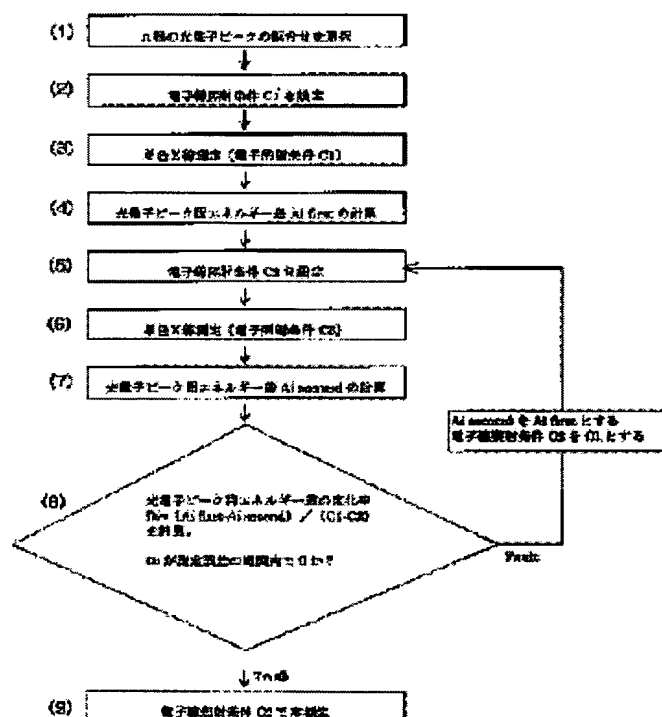
X-RAY PHOTO-ELECTRIC SPECTROCHEMICAL ANALYSIS METHOD

Patent number: JP2001124714
Publication date: 2001-05-11
Inventor: TAKASE HIROMITSU
Applicant: CANON KK
Classification:
- international: G01N23/227; G01N23/22; (IPC1-7): G01N23/227
- european:
Application number: JP19990309201 19991029
Priority number(s): JP19990309201 19991029

Report a data error here

Abstract of JP2001124714

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide the X-ray photo-electric spectrochemical analysis method of an insulator or a high-resistance sample that measures a photo-electron spectrum with electron-ray radiation conditions where the change rate of energy difference among a plurality of arbitrary photo-electron peaks for change in the electron-ray radiation conditions becomes zero in the X-ray photo-electric spectrochemical analysis method of the insulator or the high-resistance sample for simultaneously applying electron rays and monochromatic X rays. **SOLUTION:** An electrification state on the sample surface of an insulator or a high-resistance sample when XPS is to be measured can be quantitatively evaluated. Based on the result, electron-ray radiation conditions are systematically determined, thus analyzing the insulator or the high-resistance sample by monochromatic X rays under the continuously optimum electron-ray radiation conditions without relying on experience and intuition of a measuring person.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-124714

(P2001-124714A)

(43) 公開日 平成13年5月11日 (2001.5.11)

(51) Int.Cl.⁷
G 0 1 N 23/227

識別記号

F I
G 0 1 N 23/227

テーマコード(参考)
2 G 0 0 1

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平11-309201

(22) 出願日 平成11年10月29日 (1999. 10. 29)

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 高嶺 博光

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(74) 代理人 100088328

弁理士 金田 暢之 (外2名)

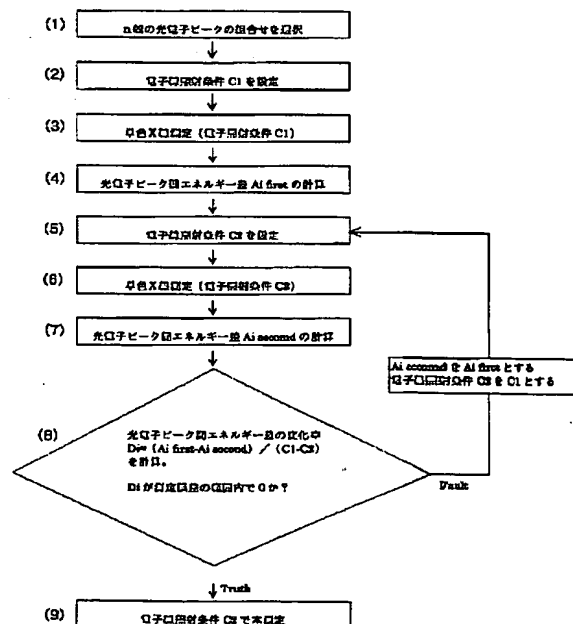
Fターム(参考) 2G001 AA01 AA03 BA07 BA08 BA09
CA03 EA01 FA12 GA01 GA09
GA11 HA01 KA12 MA05 RA05
SA02

(54) 【発明の名称】 X線光電子分光分析方法

(57) 【要約】 (修正有)

【解決手段】 本発明は、電子線と単色化X線とを同時に照射する絶縁物又は高抵抗試料のX線光電子分光分析法において、電子線照射条件の変化に対する複数の任意の光電子ピーク間のエネルギー差の変化率が0となる電子線照射条件で光電子スペクトルの本測定を行なう絶縁物又は高抵抗試料のX線光電子分光分析法を提供する。

【効果】 XPS測定時の絶縁物又は高抵抗試料の試料表面の帯電状態を定量的に評価することが可能となる。その結果に基づいて、電子線照射条件を系統的に決定するため、測定者の経験と勘に頼ることなく、常に最適な電子線照射条件で、単色化X線による絶縁物又は高抵抗試料の分析を行なうことが可能となった。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 電子線と単色化X線とを同時に照射する絶縁物又は高抵抗試料のX線光電子分光分析法において、電子線照射条件の変化に対する複数の任意の光電子ピーク間のエネルギー差の変化率が測定誤差の範囲内で0となる電子線照射条件で光電子スペクトルの本測定を行なう絶縁物又は高抵抗試料のX線光電子分光分析法。

【請求項2】 帯電補正のための電子線と単色化されたX線ビームとを同時に照射する絶縁物又は高抵抗試料のX線光電子分光分析法において、(1)測定試料の光電子ピークより光電子ピークの組をn組選択する工程と、

(ただしnは2以上の整数である。)(2)電子銃を電子線照射条件C1とする工程と(3)電子線を前記照射条件C1で照射しながら、光電子スペクトル測定を行なう工程と(4)工程(3)の結果より、n組の光電子ピーク間のエネルギー差 A_i first (A_1 first, A_2 first, ..., A_i first, ..., A_n first)を計算する工程と、(ただし、iは1～nの整数であり、光電子ピークの組を指定する添字である。)(5)電子銃を照射条件C2に変更する工程と(6)電子線を前記照射条件C2で照射しながら、光電子スペクトル測定を行なう工程と、(7)工程(6)の結果より、n組の光電子ピーク間のエネルギー差 A_i second (A_1 second, A_2 second, ..., A_i second, ..., A_n second)を計算する工程と、

(8)n組全てについて光電子ピーク間のエネルギー差の変化率 $D_i = (A_i \text{ first} - A_i \text{ second}) / (C_1 - C_2)$ を求め、もしも、n個の D_i が全てが測定誤差の範囲内で0ならば工程(9)に進み、そうでないならば、 A_i secondを A_i firstとして、C2をC1として、工程(5)に戻る工程と、(9)電子線照射条件C2で本測定を行なう工程と、を有する電子線と単色化されたX線ビームとを同時に照射する絶縁物又は高抵抗試料のX線光電子分光分析法。

【請求項3】 前記工程(5)において、既に測定されたデータを参照しながら、前記 A_i firstと前記 A_i secondとの差が小さくなるように、電子線照射条件C2を変更することを特徴とする請求項2記載の絶縁物又は高抵抗試料のX線光電子分光分析法。

【請求項4】 電子線源と単色化X線源と非単色化X線源とを少なくとも有するX線光電子分光分析装置を用い、電子線と単色化X線とを同時に照射する絶縁物又は高抵抗試料のX線光電子分光分析法において、非単色化X線による光電子スペクトル測定で得られた複数の任意の光電子ピーク間のエネルギー差(A')と同一装置で行われる電子線と単色化X線とを同時に照射する光電子スペクトル測定で得られた前記複数の任意の光電子ピーク間のエネルギー差(A)との差($A' - A$)の絶対値が所定のエネルギー幅Eよりも小さくなる電子線照射条件で光電子スペクトルの本測定を行なう絶縁物又は高抵抗試料のX線光電子分光分析法。

【請求項5】 電子線源と単色化X線源と非単色化X線源とを少なくとも有するX線光電子分光分析装置を用い、電子線と単色化されたX線ビームとを同時に照射する絶縁物又は高抵抗試料のX線光電子分光分析法において、(1)測定試料の光電子ピークより光電子ピークの組をn組選択する工程と、(ただしnは2以上の整数である。)(2)非単色化X線により試料の光電子スペクトル測定を行なう工程と(3)工程(2)の測定結果より前記n組の光電子ピーク間のエネルギー差 A'_i (A'_1 , A'_2 , ..., A'_i , ..., A'_n)を求める工程と(ただし、iは1～nの整数であり、光電子ピークの組を指定する添字である。)(4)電子銃を電子線照射条件C1とする工程と、(5)電子線を前記照射条件C1で照射しながら、単色化X線により光電子スペクトル測定を行なう工程と(6)工程(5)の測定結果よりn組の光電子ピーク間のエネルギー差 A_i (A_1 , A_2 , ..., A_i , ..., A_n)を求める工程と、(7)工程(3)で得られた A'_i と工程(6)で得られた A_i の差 $A'_i - A_i$ を求める工程と、(8)もしも $A'_i - A_i$ の絶対値が全てのiについて、所定のエネルギー幅E以下であるときは工程(9)に進み、そうでない時は、電子線照射条件C1を、既に計算済みの $A'_i - A_i$ を参照して変更して工程(5)に進む工程と(9)電子線照射条件C1で試料の光電子スペクトルの本測定を行なう工程とを有する電子線と単色化されたX線ビームとを同時に照射する絶縁物又は高抵抗試料のX線光電子分光分析法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、X線光電子分光分析法(以下XPSという。)に関するものであり、特に、絶縁物又は高抵抗試料を分析する際に試料に照射する電子線の照射条件の最適化の方法に関わる。

【0002】

【従来の技術】XPSは試料表面に既知エネルギーのX線ビームを照射することで、試料表面元素から光電子を放出させ、その光電子の運動エネルギーと強度(個数)を測定する分析法である。光電子運動エネルギーより元素の種類を特定し、光電子の強度より元素の濃度を知ることができる。XPSで情報が得られる深さは約10nm程度である。さらに、2次電子の運動エネルギーの規定値よりの微妙な変化(ケミカルシフト)より注目原子の化学結合状態を推定することが可能である。

【0003】XPSは、プローブとして荷電粒子(電子、イオン等)を用いていないために、種々の表面分析装置の中では絶縁物又は高抵抗試料の測定に強い測定法として知られている。

【0004】しかし、測定試料の絶縁性が高い場合には、XPS測定であっても帯電現象が発生する。これは、光電子が放出されるため、試料が電子不足となり正に帯電するためである。そのため、光電子は試料表面か

ら放出されにくくなり、放出された光電子も試料表面の正電位のために減速されてしまう。このように、試料が絶縁性である場合には、正確な光電子の運動エネルギーが測定できなくなり、正確に化学状態等の同定ができなくなる場合があった。

【0005】試料表面で発生する帯電の程度は、照射するX線の種類によっても異なる。

【0006】非単色化X線を用いると、X線が試料ばかりでなく装置部材にも照射され、試料以外から発生する多量の光電子、オージェ電子、2次電子が試料表面に供給されるため試料が帯電しにくいことが知られている。

【0007】ただ、非単色化X線を用いたXPS測定では、連続X線成分も照射されるため、光電子ピーク幅が広くなり、微小なピークはノイズに隠れてしまい、元素の化学結合状態、微量不純物の検出等の微妙な測定は困難である。

【0008】一方、単色化X線は、X線のエネルギー幅が狭いこと、照射されるX線に連続X線が含まれないこと及び照射されるX線に長波長の固有X線を含まないことより、光電子の運動エネルギーの微小な変化量(ケミカルシフト)を検出することができ、そのため、試料の化学状態を精密に測定することができる。

【0009】このように、精密な測定のためには絶縁物又は高抵抗試料であっても単色化X線を用いることが必要であるが、単色化X線は装置の構成上、照射部位が試料表面に限定されているため、装置部材に由来する電子の供給が不足し、激しい帯電を引き起こすことが知られている。

【0010】単色化X線を用いた絶縁物又は高抵抗試料の測定の際に帯電を解決する方法として従来、外部から電子を供給し、X線照射により試料表面から放出される光電子との間に電子収支の平衡状態を形成する方法が行われている。

【0011】この方法には種々の応用例があり、例えば、分析室内の真空中に微量の希ガスを導入してそれから放出される電子を利用するもの(特開平03-26948号公報)や、試料に近接する金属部分にX線を照射してそこから発生する電子を利用するもの(特開平03-113354号公報)が開示されているが、いずれも供給する電子量、照射範囲の制御の点で十分とはいえない。

【0012】また、他の帯電補正方法として、間接的に発生させた電子ではなく、電子銃により電子を試料表面に直接照射する方法も従来から用いられている。

【0013】しかし、電子の照射領域がX線の照射領域よりも大きくなる場合には試料面内で電位分布が発生し、X線の照射領域が500 μ m以下では光電子ピークの半値幅が大きくなるという問題が起きる。この問題を解決するために、試料上1mm \sim 2mm離れた位置に金属製のグリッドを配置する方法が(米国特許公開第4680

467号)に開示されている。

【0014】また、電子の照射領域がX線の照射領域よりも大きくなるとX線照射領域の帯電が十分に補正されなくなり、中和条件を制御するのが困難になるとの報告がなされており(Paul E. Larson, J. Vac. Sci. Technol. A16 (6), Nov/Dec, 1998)、この問題を解決する方法として、正イオンの照射領域が電子の照射領域より大きくなるような条件で正イオンと電子を同時に照射して、正イオンによるスパッタリングで2次電子を多量に発生させ、このスパッタによる2次電子と電子銃により供給される電子により測定面の帯電を回避する方法(特開平10-246712号公報)が開示されている。また、磁場内に電子源を設置して低エネルギーの電子を試料の帯電している部分のみに選択的に供給する方法も報告されている(J. E. Fulghum, J. S. A. Vol.6, No. 1, 1999)。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】上記のように絶縁物又は高抵抗試料を測定する際の帯電を補正する方法は数々あるが、いずれの方法であっても、試料表面の帯電状況を正確に把握することが重要である。

【0016】従来は、光電子ピークの半値幅に注目しながら電子照射条件の調整を行っていた。これは、帯電が補正されると光電子ピークの半値幅が小さくなることを利用したものである。

【0017】しかし、この方法は定性的であり、測定者の技量に頼るところが大きく、熟練した測定者であっても、電子線照射条件決定のために長時間を要することもしばしばであった。その上、決定された電子線照射条件が最適であるか、それとも調整の余地があるかを判断することは熟練者であっても難しかった。

【0018】電子線照射条件がずれたまま単色化X線による本測定を行なうと光電子ピーク間の結合エネルギー差が変化するので(Hitoshi Tomizuka and Akimi Ayame, Analytical Science Vol 10, 1994)、内部標準ピーク(例えば吸着炭化水素に由来するC1sピークなど)を基準として光電子の正確な結合エネルギーを決定することが不可能な場合があった。例えば、XPSの検出限界程度の微量元素の測定、又は、微妙なケミカルシフトの測定を行なう場合、数時間 \sim 昼夜にわたってデータの積算を行なうことも珍しくない。このような測定で、電子線照射条件がずれていると、多大な労力と時間を費やした分析結果を最悪の場合解釈することができなくなる。

【0019】本発明は、上記問題点を鑑みなされたものであり、単色化X線による絶縁物又は高抵抗試料のXPS測定時の帯電補正をおこなうための電子の照射条件を系統的に決定する方法を提供することを目的とする。

【0020】

【問題を解決するための手段】試料が導電体の場合には

10

20

30

40

50

帯電は発生しないため、光電子はそのエネルギー準位で決定される値で真空中に放出される。その結果、複数の光電子間のエネルギー差（例えば、C1sピークとO1sピークの間のエネルギー差等）はそれぞれ固有の値を示す。

【0021】しかし、絶縁物又は高抵抗試料の測定において、帯電補正が充分でない場合は複数のエネルギー準位から励起される光電子間のエネルギー差は試料で発生する複雑な帯電を反映し固有値とならない。この場合、光電子間のエネルギー差は主に帯電の補正状況（電子線の照射条件）により変化する。その変化とは、例えば、同一試料を複数回測定する場合には測定のたびごとに異なった値となったり、同一測定中においても電子線の照射時間とともに変化したりする。

【0022】ここで、絶縁物又は高抵抗試料のXPS測定を行なった場合の代表的な帯電のメカニズムをまとめる。

①XPSで検出される光電子は試料表面数nm～数10nmの深さの領域から放出され、表面ほどその放出量が多くなる。このため、測定試料が絶縁物又は高抵抗試料の場合、試料の厚さ方向に電位勾配が形成される場合がある。

②また、元素間のイオン化断面積の差によっても電位勾配に差が生じる場合が考えられ、より深い領域で生成した光電子ほど、試料表面から放出されるまでにそのエネルギーが変化する可能性がある。

③試料表面に照射される電子線の照射領域とX線の照射領域が一致しない場合には、試料面内での電位分布が発生する可能性が考えられる。運動エネルギーの小さい光電子（結合エネルギーの大きい光電子）は発生領域が浅いため、表面の電位分布の影響を受けやすいと考えられる。

【0023】これらの種々の帯電現象により光電子は発生箇所とその通過経路の電位により減速される。

【0024】例えば、運動エネルギーの大きい光電子（結合エネルギーの小さい光電子）には深い位置で生成される光電子も含まれるため、その光電子の試料の外に到る通過経路において前記の厚さ方向で発生する電位勾配の影響を受けている可能性が高い。

【0025】このように、帯電のメカニズムはある程度解明されているが、帯電現象を完全に補正して、導電物同様に測定を行なうことは現在なお困難である。

【0026】そこで、絶縁物又は高抵抗試料の帯電補正は、過剰量の電子を供給して測定領域から外部へ余分に電子が流れる定常状態を作り出して測定領域の電位分布を安定化させることを目標として行われる（田中彰博、Journal of Surface Analysis Vol. 2, P. 194, 1996）。すなわち、電子の供給が十分である場合には試料内での電位分布は定常状態に達し、複数のエネルギー準位から励起される光電子間のエネルギー差は固有の値（導電体の固有値とは異なる。）になると考えられる。

【0027】本発明者らは、数々のXPSによる絶縁物及び高抵抗試料の測定実験を通して、系統的に、電位分布の定常状態を得るXPSによる絶縁物又は高抵抗試料の分析法を発明するに到った。

【0028】すなわち、本発明は、電子線と単色化X線とを同時に照射する絶縁物又は高抵抗試料のX線光電子分光分析法において、電子線照射条件の変化に対する複数の任意の光電子ピーク間のエネルギー差の変化率が測定誤差の範囲内で0となる電子線照射条件で光電子スペクトルの本測定を行なう絶縁物又は高抵抗試料のX線光電子分光分析法を提供する。

【0029】前述のように光電子ピーク間のエネルギー差は電子線の照射条件に依存して変化し、さらに電位分布が定常状態となると、光電子ピーク間のエネルギー差は電子線の照射条件が多少変化したとしても一定となる。よって、電子線の照射条件の変化量に対する光電子ピーク間のエネルギー差の変化量の比率、すなわち光電子ピーク間のエネルギー差の変化率が0となれば、絶縁物又は高抵抗試料において電位分布の定常状態が達成されたことになる。

【0030】試料の帯電が補正された条件を見つける手段としては、例えば、電子線の照射条件と光電子ピーク間のエネルギー差との関係を調査し、“電子線照射条件vs光電子ピーク間エネルギー差”のグラフを作成し、その傾き（光電子ピーク間のエネルギー差の変化率に対応）が0となる電子線照射条件を見つける等が考えられる。

【0031】ただ、単色化X線により得られた光電子ピークエネルギーには誤差が含まれる。

【0032】この誤差は、電子線照射条件が電位分布の定常状態に近づいてきて、光電子ピーク間エネルギー差の変化率が0に近くなってきた時（例えば、図4の0.06mA付近）に光電子ピーク間エネルギー差の変化率に影響を及ぼす。そのために、光電子ピーク間エネルギー差の変化率が見かけ上0にならないことがある。

【0033】単色化X線による光電子スペクトル測定に含まれる誤差の絶対値は最大で0.05eVであるので、ピーク間エネルギー差の変化率の計算の分子であるピーク間エネルギー差の絶対値が0.05eV以下であれば、実質的に光電子ピーク間エネルギー差の変化率が0と判断して良い。

【0034】また、このような場合に、引き続き測定を行ない、更に光電子ピーク間エネルギー差の変化率を算出し、それらが0を中心とした狭い範囲で分布することを確認すればより確実な判断ができる。

【0035】また、ピーク間エネルギー差を求めるための2本の光電子ピークは、ピークエネルギーがある程度離れたものを選択することが望ましい。後述するが、2本のピークはエネルギー差が40eV以上離れていることが望ましい。

【0036】より具体的に本発明の手順を示すと、本発明は帯電補正のための電子線と単色化されたX線ビームとを同時に照射する絶縁物又は高抵抗試料のX線光電子分光分析法において、(1)測定試料の光電子ピークより光電子ピークの組をn組選択する工程と、(ただしnは2以上の整数である。)(2)電子銃を電子線照射条件C1とする工程と(3)電子線を前記照射条件C1で照射しながら、光電子スペクトル測定を行なう工程と(4)工程(3)の結果より、n組の光電子ピーク間のエネルギー差 A_i first (A_1 first, A_2 first, ..., A_i first, ..., A_n first)を計算する工程と、(ただし、 i は1~nの整数であり、光電子ピークの組を指定する添字である。)(5)電子銃を照射条件C2に変更する工程と(6)電子線を前記照射条件C2で照射しながら、光電子スペクトル測定を行なう工程と、(7)工程(6)の結果より、n組の光電子ピーク間のエネルギー差 A_i second (A_1 second, A_2 second, ..., A_i second, ..., A_n second)を計算する工程と、(8)n組全てについて光電子ピーク間のエネルギー差の変化率 $D_i = (A_i \text{ first} - A_i \text{ second}) / (C_1 - C_2)$ を求め、もしも、n個の D_i が全て測定誤差の範囲内で0ならば工程9に進み、そうでないならば、 A_i secondを A_i firstとして、C2をC1として、工程(5)に戻る工程と、(9)電子線照射条件C2で本測定を行なう工程と、を有する電子線と単色化されたX線ビームとを同時に照射する絶縁物又は高抵抗試料のX線光電子分光分析法を提案する。

【0037】さらに本発明は、前記工程(5)において、既に測定されたデータを参照しながら、前記 A_i firstと前記 A_i secondとの差が小さくなるように、電子線照射条件C2を変更することを特徴とする請求項2記載の絶縁物又は高抵抗試料のX線光電子分光分析法を提供する。

【0038】ここで、既に測定されたデータを参照するとは、例えば、手で電子線照射条件の設定を行なう場合には、図4のように「光電子ピーク間エネルギー差vs電子線照射条件」のグラフを作成し、3点以上測定を行ない、グラフの傾向が判読できるようになった後で、そのグラフの傾きが小さくなるような方向と大きさを予想して電子線照射条件を変更する等が挙げられる。

【0039】本発明により、試料の帯電状況が光電子ピーク間エネルギー差の変化率としてある程度定量的に把握することが可能となり、熟練した測定者でなくとも、手早く、確実に電子線照射条件を最適化することが可能である。

【0040】また、本発明により、絶縁物又は高抵抗試料の光電子スペクトル測定でも、電位分布の定常状態が達成された条件下で測定を行なうことができるので、内部標準ピークを基準として、光電子の結合エネルギーを特定することが可能となる。さらに本発明は、電子線源と単色化X線源と非単色化X線源とを少なくとも有する

X線光電子分光分析装置を用い、電子線と単色化X線とを同時に照射する絶縁物又は高抵抗試料のX線光電子分光分析法において、非単色化X線による光電子スペクトル測定で得られた複数の任意の光電子ピーク間のエネルギー差(A')と同一装置で行われる電子線と単色化X線とを同時に照射する光電子スペクトル測定で得られた前記複数の任意の光電子ピーク間のエネルギー差(A)との差($A' - A$)の絶対値が所定のエネルギー幅Eよりも小さくなる電子線照射条件で光電子スペクトルの本測定を行なう絶縁物又は高抵抗試料のX線光電子分光分析法を提供する。

【0041】非単色化X線を試料に照射する場合、分光用単結晶で収束されていないため、非単色化X線に含まれる連続X線成分が装置部材に照射され、その結果、部材由来の光電子、オージェ電子、2次電子が試料上に供給されるため、試料表面での帯電が起こり難いことが知られている。

【0042】また、試料の絶縁性が厳しく、帯電現象が完全に緩和されない場合でも、非単色化X線による測定では、試料表面に吸着した炭化水素のC1sピークや、スパッタにより試料中に導入されたArイオン由来の光電子ピークなどの内部標準元素の光電子ピークと他の光電子の光電子の結合エネルギー差により、元素の特定を行なうことが可能である。[S. Hashimoto et al., Surf. Interface. Anal., 18, 801 (1992)]。

【0043】すなわち非単色化X線による測定では、電子線照射を行わなくとも試料の電位分布を定常状態とすることができる。

【0044】ただし、非単色化X線は、連続X線を含んでいること、照射部位を制限できないことよりケミカルシフト及び微量元素分析又は微小部の分析には用いることができない。

【0045】そこで本発明者らは、非単色化X線で本測定を行なうのではなく、非単色化X線測定結果を帯電補正のための「基準」とすることに想到した。

【0046】つまり、本発明では、絶縁物又は高抵抗試料の本測定においては電子線照射を伴った単色化X線を用いるが、本測定時の電子線照射条件を決定する基準として非単色化X線による測定結果を用いるのである。

【0047】ここで、所定のエネルギー幅Eは、光電子ピークのエネルギー値に含まれる測定誤差を勘案して決定する。非単色化X線による測定では、ピークエネルギーに含まれる誤差は最大で0.2eVである。よって、計算に用いる2つの光電子ピークがそれぞれ逆向きの最大誤差を有する場合、ピーク間エネルギー差には0.4eVの誤差が含まれることになる。このことから、所定のエネルギー幅Eは0.4eVとなる。

【0048】より具体的には、電子線源と単色化X線源と非単色化X線源とを少なくとも有するX線光電子分光分析装置を用い、電子線と単色化されたX線ビームとを

同時に照射する絶縁物又は高抵抗試料のX線光電子分光分析法において、(1)測定試料の光電子ピークより光電子ピークの組をn組選択する工程と、(ただしnは2以上の整数である。)(2)非単色化X線により試料の光電子スペクトル測定を行なう工程と(3)工程(2)の測定結果より前記n組の光電子ピーク間のエネルギー差 A'_i ($A'_1, A'_2, \dots, A'_i, \dots, A'_n$)を求める工程と(ただし、iは1~nの整数であり、光電子ピークの組を指定する添字である。)(4)電子銃を電子線照射条件C1とする工程と、(5)電子線を前記照射条件C1で照射しながら、単色化X線により光電子スペクトル測定を行なう工程と(6)工程(5)の測定結果よりn組の光電子ピーク間のエネルギー差 A_i ($A_1, A_2, \dots, A_i, \dots, A_n$)を求める工程と、(7)工程(3)で得られた A'_i と工程(6)で得られた A_i の差 $A'_i - A_i$ を求める工程と、(8)もしも $A'_i - A_i$ の絶対値が全てのiについて、所定のエネルギー幅E以下であるときは工程(9)に進み、そうでない時は、電子線照射条件C1を、既に計算済みの $A'_i - A_i$ を参照して変更して工程(5)に進む工程と(9)電子線照射条件C1で試料の光電子スペクトルの本測定を行なう工程とを有する電子線と単色化されたX線ビームとを同時に照射する絶縁物又は高抵抗試料のX線光電子分光分析法を提供する。

【0049】非単色化X線を用いるこの方法においても、「電子線照射条件vs $A'_i - A_i$ 」のグラフ等を作成することが望ましい。これにより複数回の測定を行なった後には、電子線照射条件の望ましい変更方向を推測することが可能となる。

【0050】本発明により、絶縁物又は高抵抗試料の分析の際に、試料表面の電位分布を一定とするための電子線照射条件の系統的な決定法を提案する。本発明によれば、もはや、測定者の経験と勘に頼らなくとも、絶縁物又は高抵抗試料の測定の際の電子線照射条件を系統的に決定することが可能となる。

【0051】これにより、電位分布の定常状態が達成された条件で絶縁物又は高抵抗試料の測定を行なうことが簡単にできるようになる。

【0052】尚、本発明は、絶縁物又は高抵抗試料の試料のみでなく、導電性試料の測定に用いることも可能である。

【0053】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について図面を参照して説明する。

【0054】図1は本発明のXPS装置の概略図である。分析室7は、試料6に単色化X線を照射するための単色化X線源4と、非単色化X線を照射するための非単色化X線源5と、照射されたX線により試料表面から放出された光電子を検出するためのアナライザー2と、試料表面に電子線を照射するための電子銃1と、単色化X線源

4、非単色化X線源5、アナライザー2、電子銃1の操作を制御するための主コントローラー3を有し、不図示の真空排気系に接続されている。

【0055】非単色化X線源5は装置によっては、設置されていない場合がある。

【0056】まず、非単色化X線源5を有しない、単色化X線のみを用いて本発明を実施する場合について、図2を参照して説明する。

=工程(1)=

10 まず、測定試料の組成を勘案して、光電子ピークの組をn組選択する。測定試料の組成が不明である時には、雰囲気からの吸着成分(炭素、酸素等)、一般的な汚染元素(Na, Ca等)よりピーク間のエネルギー差を勘案して選択することが望ましい。

【0057】光電子ピークの組は、ピーク間のエネルギー差があまり小さくならないように選択することが望ましく、40 eV以上であれば、電子線照射条件の変更により生じるピーク間エネルギー差の変化を十分に捉えることが可能である。また、光電子ピークの組を複数個選択するに当たっては、用いるXPS装置の光電子エネルギー測定可能範囲内で、広い範囲、中程度の範囲、狭い範囲と3種類程度の範囲を選択することが望ましい。一例を図6に示すが、Cr2p-Cr3p(広い範囲、Cr2p-Cl2s(中程度の範囲)、Cr2p-O1s(狭い範囲)の如くである。

=工程(2)=

続いて、電子銃を電子線照射条件C1とする。

【0058】ここでC1は初期値であるので厳密に決定する必要はなく、単色化X線による光電子スペクトル測定の際に、目的の光電子が検出できる程度に帯電を補正できていれば良い。

=工程(3)=

続いて、C1で電子線を照射するとともに、単色化X線による絶縁物又は高抵抗試料の光電子スペクトル測定を行なう。

=工程(4)=

次に、工程(3)の測定結果より工程1で選択したn組の光電子ピークの組についてエネルギー差 A_i first(A_1 first, A_2 first, \dots, A_i first, \dots, A_n first)を計算する。

40 【0059】iは前述のように、光電子ピークの組を示す添字であり、1~nの整数である。

=工程(5)=

続いて電子銃の照射条件を若干変更してC2とする。この電子線照射条件はあまり大きく変更しないことが望ましく選択した光電子ピークが工程(6)で行われる光電子スペクトル測定で検出される範囲内であり、さらに、電子線照射条件C1で得られた光電子ピーク間エネルギー差と有為な差が見られる程度で変更することが望ましい。

50 このような電子線照射条件の変更方法としては、例え

ば、電子線照射条件をXPS装置の最小ステップ毎に変更する等の方法が挙げられる。

=工程(6) =

電子線照射条件C2で絶縁物又は高抵抗試料の光電子スペクトル測定を行なう。

=工程(7) =

工程6の測定結果より、工程(1)で選択したn組の光電子ピークのエネルギー差 A_i second (A_1 second, A_2 second, ..., A_i second, ..., A_n second) を求める。

=工程(8) =

最後に、n組全てについて光電子ピーク間エネルギー差の変化率 $D_i = (A_i \text{ first} - A_i \text{ second}) / (C_1 - C_2)$ を求め、もしも、n個の D_i がすべて0ならば工程(9)に進み、そうでないならば、 A_i secondを A_i firstとして、 C_2 を C_1 として、工程(5)に戻る。

【0060】前述したが、光電子スペクトル測定に含まれる誤差のため、 D_i が完全に0とならない場合がある。このような場合は、電子線照射条件を変更して更に光電子ピーク間エネルギー差の変化率を算出し、それらが0を中心とした狭い範囲で分布していれば、ピーク間エネルギー差の変化率は実質的に0と考えても構わない。

=工程(9) =

電子線照射条件を C_1 又は C_2 で電子線を照射しながら、絶縁物又は高抵抗試料の本測定を行なう。

【0061】電子線の照射条件として変更可能なものはエミッション電流及びスポット径が挙げられる。

【0062】実際の測定に当たっては、これらの電子線照射条件を全て最適化する必要はなく、他の条件は標準値に設定しておき、どれか一つの条件を変更して、「電位分布の定常状態」つまり複数の光電子ピーク間のエネルギー差の変化率が0となれば、その条件だけを最適化して測定を行なって構わない。

【0063】ただし、一つの条件を変更するだけでは「電位分布の定常状態」が得られない場合は、他の条件と組み合わせた調整が必要になるかもしれない。例えば、エミッション電流を変更しただけでは、光電子ピーク間のエネルギー差の変化量が0とならない場合には、エミッション電流を光電子ピーク間のエネルギー差の変化量が最も0に近くなる値に固定し、電子線スポット径とを変更し光電子ピーク間のエネルギー差を調査するといったことが考えられる。

【0064】また、本発明の単色化X線のみを用いる帯電補正法は、XPS装置が非単色化X線照射機構を有していなくとも実行が可能である。

【0065】さらに、本発明は、分析室内に微量な希ガスを導入する方法又は試料上空に金網をかぶせる方法等の既存の帯電補正方法と電子線照射を組み合わせた際の帯電の評価法として使用することが可能である。

【0066】また、本発明の他の実施の形態として、非

単色化X線源5を有するXPS装置を用いる場合について図3により説明する。

=工程(1) =

まず、上述の例と同様に、試料の組成を勘案して、n組の光電子ピークの組合せを選択する。

【0067】ただし、非単色化X線測定では、スペクトルにノイズが多く、微弱なピークは検出しにくいために、できるだけ試料中に多量に存在する元素のピークの組合せを選択すると良い。

10 =工程(2) =

次に、非単色化X線のみを(電子線は照射しない。)試料に照射して、光電子スペクトル測定を行なう。

=工程(3) =

工程2で得られた測定結果より、工程1で選択したn組の光電子ピーク間のエネルギー差 A'_i (A'_1 , A'_2 , ..., A'_i , ..., A'_n) を計算する。

=工程(4) =

非単色化X線による測定が終了した後に、電子銃を照射条件 C_1 とする。

20 【0068】ここで C_1 は、単色化X線による光電子スペクトル測定の際に、目的の光電子が検出できる程度に帯電を補正できていれば良い。

=工程(5) =

電子線照射条件 C_1 で電子線を照射しながら単色化X線により測定を行なう。

=工程(6) =

続いて、得られた光電子スペクトルより、工程(1)で選択したn組の光電子ピーク間エネルギー差 A_i (A_1 , A_2 , ..., A_i , ..., A_n) を求める。

30 =工程(7) =

続いて、非単色化X線による測定から得られた A'_i と A_i との差 $A'_i - A_i$ を計算する。

=工程8 =

両者の差の絶対値が所定のエネルギー幅Eよりも大きい時は、電子線の照射条件 C_1 を僅かに変更して工程(5)に戻る。この所定のエネルギー幅Eは非単色化X線による光電子スペクトル測定の誤差を考慮すると0.4eV以内であることが望ましい。また、両者の差の絶対値がE以下であれば、工程(9)に進む。

40 =工程9 =

電子線の照射条件を照射条件 C_1 として試料の本測定を行なう(9)。

【0069】

【実施例】以下、具体的な実施例を挙げて本発明を詳しく説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではなく、本発明の目的が達成される範囲内での各要素の置換や設計変更がなされたものをも包含する。

【0070】<実施例1>測定試料としてソーダガラスのNa成分の一部をK成分で置換したガラス基板(旭ガラス: PD200)を用いた。ガラス基板はイソプロピルアル

コール中で超音波を併用しながら15分間3回洗浄し、その後150℃で5分間乾燥した。光電子ピークの組合せとしては、Ba3d5-O1s、O1s-Si2p、O1s-C1s、Na1s-O1s、の4組を選択した。

【0071】また、帯電補正をするために変更する電子線照射条件としては試料への電子の供給量を表すエミッション電流を採用した。

【0072】電子銃1は、加速電圧4eV、電子線直径2000μmφに固定した。エミッション電流の初期値は装置の最低値である0.01mAとした。

【0073】単色化X線は分光用単結晶で単色化したAl-Kα線を、出力78W、スポット径1000μmφで用いた。

【0074】電子線と単色化X線をそれぞれの条件で照射して測定を開始した。測定時間は20分である。得られた光電子スペクトルより上記の4組のピーク間エネルギー差を計算しグラフ上にプロットした(図4)。

【0075】続いて、エミッション電流を0.06mAとして、光電子スペクトル測定を行なった。エミッション電流を0.01mAから0.06mAとすることで、選択した4組の光電子ピーク間エネルギー差は以下のような傾向を示した。

【0076】①Ba3d5とO1sのピーク間は約0.3eV狭まった。

変化率(Ba3d5-O1s) = $-0.3/0.6 = -0.5$ (eV/mA)

②O1sとSi2pのピーク間は約1.8eV広がった。

変化率(O1s-Si2p) = $1.8/0.6 = 3$ (eV/mA)

③O1sとC1sのピークの間は約0.6eV広がった。

変化率(O1s-C1s) = $0.6/0.6 = 1$ (eV/mA)

④Na1sとO1sのピークの間は約0.7eV狭まった。

変化率(Na1s-O1s) = $0.7/0.6 = -1.17$ (eV/mA)

このように、エミッション電流が0.01mAと0.06mAでは、光電子ピーク間のエネルギー差の変化率が0でないので、エミッション電流を0.09mAと変更して再度光電子スペクトル測定を行なった。

【0077】エミッション電流を0.06mAから0.09mAへと変化することで、選択した4組の光電子ピーク間のエネルギー差は、

①Ba3d5とO1sのピーク間は約0.1eV狭まった。

変化率(Ba3d5-O1s) = $-0.1/0.3 = -0.33$ (eV/mA)

②同様にO1sとSi2pのピーク間は一定であった。

変化率(O1s-Si2p) = $0/0.3 = 0$ (eV/mA)

③同様にO1sとC1sのピークの間は約0.1eV広がった。

変化率(O1s-C1s) = $0.1/0.3 = 0.33$ (eV/mA)

④同様にNa1sとO1sのピークの間は一定であった。

変化率(Na1s-O1s) = $0/0.3 = 0$ (eV/mA)

このように、エミッション電流を0.06mAから0.09mAに増加することで、O1s-Si2p間とNa1s-O1s間ではピークエネルギー差の変化率が0となった。また、Ba3d5-O1s、O1s-C1sのピークエネルギー差の変化率は減少して0に近

くなった。

【0078】これらの3測定より、エミッション電流を増加すれば、電位分布の定常状態に近づくことが予想されたために、続いて、エミッション電流を0.11mAとして再びピーク間のエネルギー差を求めていった。エミッション電流を0.09mAから0.11mAへと変えることで4組の光電子ピーク間エネルギー差の変化率は全て0となった。

【0079】このことより、電子線をエミッション電流0.11mAで照射することで、電位分布の定常状態が得られることが明らかとなった。

【0080】なお、本実施例では、エミッション電流の変更のみで所定の条件を達成したために、その他の電子線照射条件は変更していない。

【0081】＜実施例2＞測定試料としてはガラス基板上に形成した膜厚300nmの酸化クロム薄膜を用いた。ガラス基板は洗浄液(商品名:カルトフィン77、ヘンケル社製)中で超音波を併用しながら15分間洗浄した後、IPAで洗浄液の残留分を除去した後に150℃で5分間乾燥して成膜に供した。成膜にはCrをターゲットとしてArとO2の混合ガスを用いてスパッタ法により形成した。薄膜の膜厚は320nmである。薄膜の抵抗値が $1.7 \times 10^{10} \Omega$ となった時点で、成膜を終了した。試料を用いてX線光電子の測定を行った。

【0082】光電子ピーク間のエネルギー差としてCr2p3-O1s、Cr2p3-C1s、Cr2p3-Cr3pを選択した。Cr、Oはマトリックス成分であり、Clは大気から吸着するために表面に多量に存在する成分である。

【0083】続いて、非単色化X線(Al-Kα線:パワー450ワット)を試料に照射して測定された当該光電子ピークのエネルギー値より各光電子間のエネルギー差(Cr2p3-O1s、Cr2p3-C1s、Cr2p3-Cr3p)を算出しこの値をA'とした。続いて、電子銃1のエミッション電流を変えながら、電子線を単色化されたX線(Al-Kα線:パワー85ワット)に重畳して照射し電子線照射条件設定のための測定を行った。アナライザー2により測定された各光電子の結合エネルギー値より各光電子間のエネルギー差(Cr2p3-O1s、Cr2p3-C1s、Cr2p3-Cr3p)を算出しこの値をAとした。

【0084】図5にこの測定の結果を示す。図の横軸は電子銃1のエミッション電流値を、縦軸にはA'-Aを示した。この測定ではエミッション電流値を0.05mA、0.07mA、0.11mAと変化してA'-Aを求めた。図5によれば、電子銃のエミッション電流値が大きいほど、A'-Aの絶対値は増大し、非単色化X測定で得られたエネルギー差A'より遠ざかっていくことが明らかであった。

【0085】そこで、本実施例ではA'-Aの絶対値が所定のエネルギー幅E(± 0.4 eV)以内に収まっている0.05mAを本測定のエミッション電流とした。

【0086】A'-Aが最も0に近い条件（エミッション電流値0.05mA）で測定されたスペクトル（スペクトルA）と大きい差を示した（エミッション電流値0.11mA）のスペクトル（スペクトルB）を図6に示した。また、Cl_{1s}の結合エネルギー値（284.8eV）で規格化したCr_{2p}スペクトルを図7に示した。スペクトルAの半値幅はスペクトルBの半値幅より小さくなり、本方法により決定された電子の照射条件が妥当であることが明らかである。

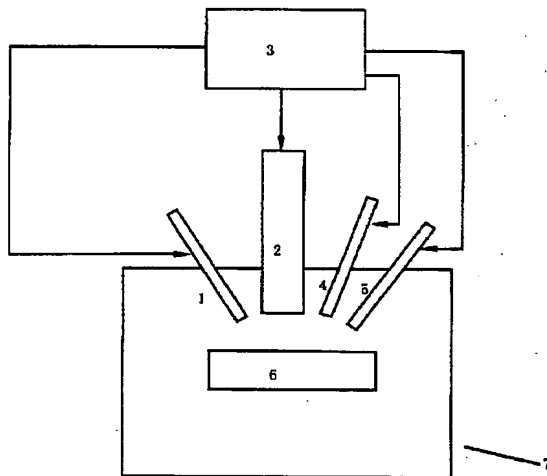
【0087】

【発明の効果】本発明によれば、XPS測定時の絶縁物又は高抵抗試料の試料表面の帯電状態を従来法以上に定量的に評価することが可能となる。その結果に基づいて、電子線照射条件を系統的に決定するため、測定者の経験と勘に頼ることなく、常に最適な電子線照射条件で、単色化X線による絶縁物又は高抵抗試料の分析を行なうことが可能となった。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のX線光電子分光装置構成を示す概略図である。

【図1】



*【図2】単色化X線のみを用いて電子線照射条件を決定する方法のフロー図である。

【図3】非単色化Xを用いて電子線照射条件を決定する方法を示すフロー図である。

【図4】電子の照射条件に対する光電子間のエネルギー差の関係を示すグラフである。

【図5】電子の照射条件に対する光電子間のエネルギー差の関係を示すグラフである。

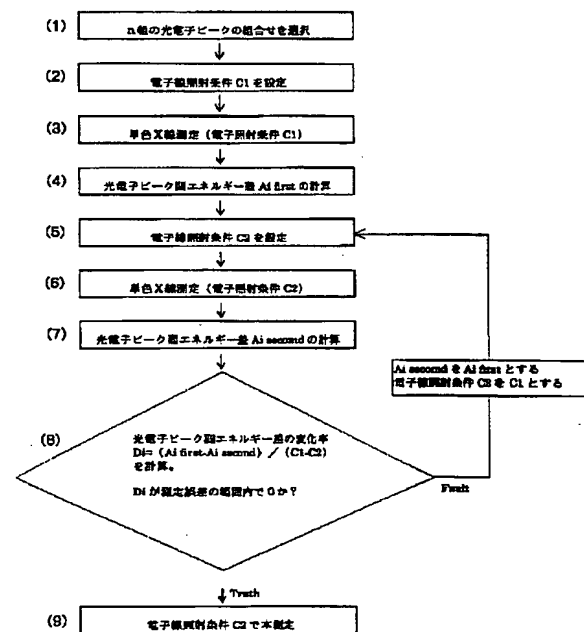
【図6】電子の照射条件を変えた場合の光電子スペクトルを示す図である。

【図7】図6のCr_{2p}ピークを拡大した光電子スペクトルである。

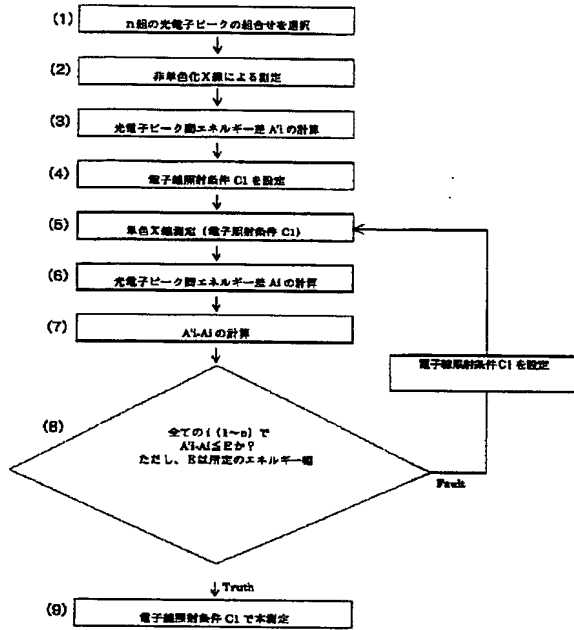
【符号の説明】

- 1 電子銃
- 2 光電子のエネルギーを測定するアナライザー
- 3 主コントローラ
- 4 単色化X線源（Al-K α 線）
- 5 非単色化X線源（Al-K α 線）
- 6 試料
- *20 7 X線光電子分光分析装置本体

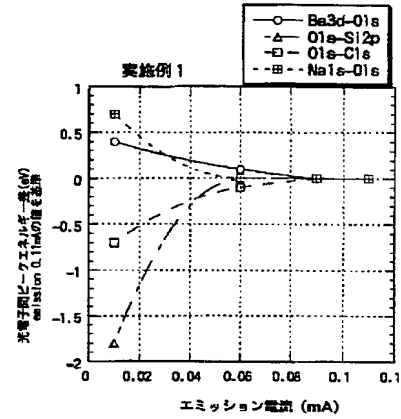
【図2】



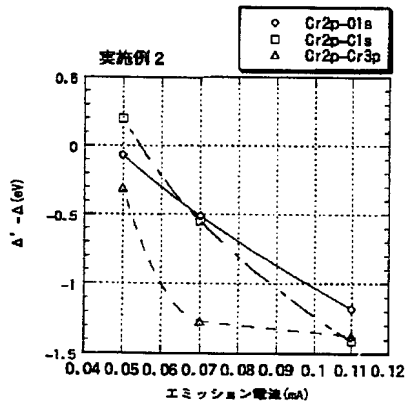
【図3】



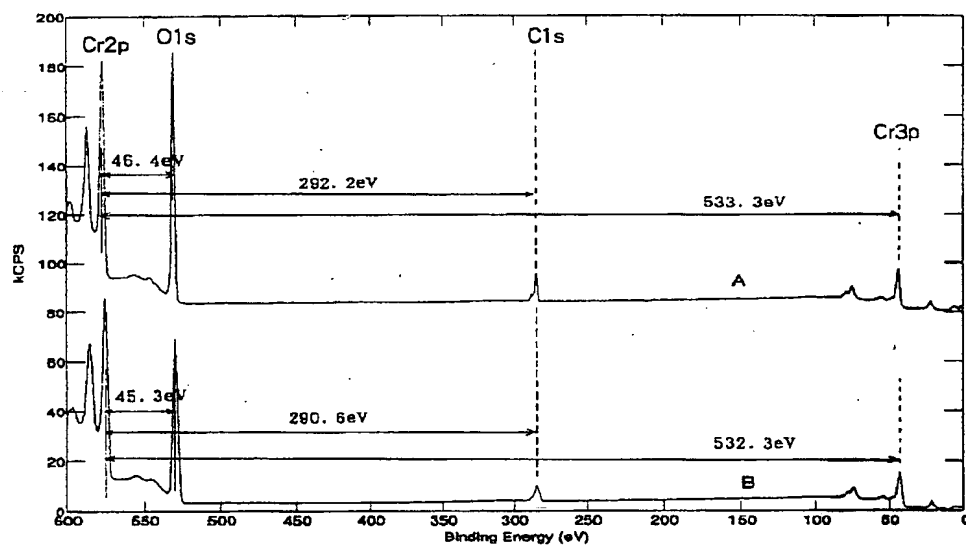
【図4】



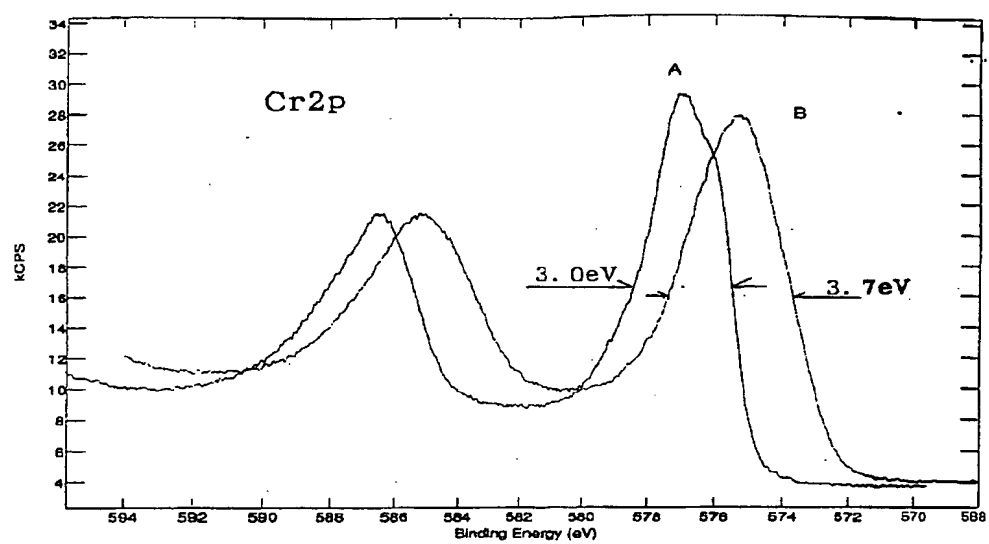
【図5】



【図6】



【図7】



THIS PAGE BLANK (USPTO)